

コア・シェル型鉄系金属粉末の開発と高密度磁気記録媒体への応用

著者	松本 和幸
号	8
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	学術(環)博第137号
URL	http://hdl.handle.net/10097/59078

氏 名	まつもと かず ゆき 松 本 和 幸
授 与 学 位	博士（学術）
学 位 記 番 号	学術（環）博第137号
学 位 授 与 年 月 日	平成23年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科（博士課程）環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	コア・シェル型鉄系金属粉末の開発と高密度磁気記録媒体への 応用
指 導 教 員	東北大学教授 田路 和幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教 授 田路 和幸 東北大学教授 井奥 洪二 東北大学准教授 高橋 英志 客員教授 永田 長寿

論 文 内 容 要 旨

近年、情報量は年率 60%で増加しており、その保存管理が重要になっている。保存データの多くはサーバーに保存されるが、現在のデータストレージシステムではハードディスクドライブと磁気テープドライブを組合わせたものが普及し、**Data Lifecycle management**と言われる概念で運用、管理されるようになった。すなわち、処理スピードを求める情報はアクセス性に優れたハードディスクドライブ、長期間保存を求める情報は信頼性の高いテープドライブで保存、運用される。ハードディスクは目覚しい性能向上を果たし、システム機能の中心を占めるようになっているが、ドライブ価格、消費電力が大きく、システム全体のコスト、環境面での課題となっている。サーバーに用いる記録媒体の記録密度を高めることで、省体積、省コスト、省エネルギーが可能になるが、磁気テープドライブは消費電力が低く、体積記録用容量が高く、記録容量当りのコストが低い特徴があり、更なる高密度化によってデータストレージシステムの課題解消の期待を持たれている。

記録媒体の高密度化は面積当たりのビット数を増やすことになるが、単純にビットサイズを小さくすると再生時の分解能（信号出力とノイズの比）が低下する。記録媒体の性能は用いられる磁性材料の性能の影響が大きく、再生信号の高出力化のために磁気特性の向上、低ノイズ化の為に微粒子化（高充填化）が求められている。コア・シェル型鉄系金属粉末（メタル粉）は磁気テープ材料として 30 年近く用いられている。メタル粉は液相反応で合成されたオキシ水酸化鉄（ FeOOH ）を気相中で還元して合成され、長さ $\sim 300\text{nm}$ 、幅 $\sim 20\text{nm}$ の微粒な針状粒子で酸化されやすく、これを防ぐために表面処理により、数 nm の酸化膜シェルで覆われた構造となっている。また、還元時の粒子間焼結防止、針状形状維持のために焼結防止機能の酸化物を酸化膜シェルに含有している。

磁気テープの高密度化のために、メタル粉の微粒子化が進んでいるが、記録に関与しない酸化膜シェル体積割合の増加（金属コア体積割合の減少）が課題として顕在化してきた。本研究では①メタル粉の耐酸化性能向上②焼結防止剤の低減による酸化膜シェル体積低減による微粒子化技術の開発を行い、耐酸化性能を維持した薄層酸化膜シェルを有する微粒子メタル粉を作成し、磁気テープの性能評価を行った。

現状の酸化膜シェル合成は、酸素を含む不活性ガス雰囲気で行われているが金属の酸化熱が大きく急速生成した酸化物の結晶欠陥や体積膨張による割れ、孔などの存在が考えられる。従来の研究開発で酸化膜シェル自身の改質による耐酸化性向上の報告が無いこともあり、マクロ的ミクロ的な不規則性の解消によるメタル粉の耐酸化性向上を目指した。具体的には、酸化膜合成時の水蒸気処理、酸化膜合成後の熱処理の実験を行った。水蒸気処理では水蒸気添加時期、水蒸気濃度により比表面積や飽和磁化量が変化し、合成した酸化膜シェル状態が変化している可能性が確認出来たが、耐酸化性の向上効果は小さかった。熱処理では雰囲気、温度により比表面積、金属コア結晶子径、飽和磁化量が変化し、酸化膜シェル中の酸素拡散、還元による結晶粒径増大が生じていると考えられた。特に水素（10%水蒸気含む）雰囲気で温度条件を選択することで、メタル粉の粒成長や焼結が少なく耐酸化性の向上が大きいことが判った。

耐酸化評価における減磁履歴は、酸化初期の急激な劣化と中期以降の緩やかな劣化に分けられるが、メタル粉酸素含有量の変化から、初期劣化は酸化膜シェル中の酸素拡散による劣化、中期以降では環境中の酸素による劣化と考えられる。水素（10%水蒸気含む）中熱処理により中期以降の劣化速度が抑制され、酸化膜シェルはX線および電子線回折結果よりスピネルフェライトの結晶化が進み、結晶粒径の小さい或いは規則性の低い、その他の酸化物との混在状態に変化している。詳細なメカニズムの解明には至っていないが、このような酸化膜シェルの状態変化が環境中の酸素による劣化抑制に関係していると考えられた。また、酸化膜厚み変化の結果から酸化劣化は酸化膜厚みが薄くて変動しているメタル粉側面部位で進んでいて、焼結防止剤の分布状態が厚みに影響している可能性が考えられたので、焼結防止剤分布の均一化による、耐酸化性能の更なる向上の検討を行った。

メタル粉の焼結防止防止剤にはアルミニウム、イットリウムの二種類が用いられている。導入プロセスがオキシ水酸化鉄の結晶内に取り込まれるアルミニウムに対して、水酸化物形態で粒子に被着させるイットリウムはオキシ水酸化鉄粒子の分散状態が低いことから、均一性が低いと考えら

れる。イットリウムの一被着プロセスの検討として、電気二重層の理論を参考にオキシ水酸化鉄粒子の分散性向上とイットリウム被着条件の適正化実験を行った。オキシ水酸化鉄粒子合成後のスラリーのデカンテーション処理による電解質濃度を低減させた後に、機械分散処理、分散剤添加を行ったところ、電解質濃度の低減、分散剤添加、機械分散のいずれの操作も分散性向上或いは安定性向上に寄与していることが確認出来、それらを組み合わせることによりオキシ水酸化鉄粒子の分散および分散安定性の向上が確認出来た。次に分散したオキシ水酸化鉄スラリーにイットリウムの被着処理を行い、メタル粉の合成を行った。目的の粒子側面部の厚みバラつきは約 40%小さくなる結果を得たが、耐酸化性能向上の効果は無かった。これについては酸化膜厚みが 1nm を切る薄い部分が存在しており、そのような箇所において酸化劣化が生じていると推察され、更なる均一化向上が必要であると考えられる。一方で、圧縮密度、配向磁気特性、粒度分布で顕著な変化が見られたことから、オキシ水酸化鉄粒子の分散処理によるイットリウムの付着状態が変化し粒子間焼結防止効率が向上している。これは、本研究の当初目的とは異なるが、高充填化に繋がる別の技術として応用が可能である。

酸化膜シェル内で焼結防止剤は 40%程度の体積を占めており、メタル粉先端部に偏析している。焼結防止剤は、還元プロセスによるメタル粉の合成を行う上では欠くことが出来ないものだが、還元後では主な役割を果たしており磁気記録面からの存在意義は無い。従ってメタル粉から焼結防止剤を除去する考え方があるが、その方法を含めて従来の研究の中で、磁気特性や針状形状の維持と焼結防止材の減量を両立させる技術は見出されていない。

前述の通り焼結防止剤としてはアルミニウム、イットリウムの二種類があるが、これらは錯体化学上で同類に分類されて、メタル粉の主成分である鉄やコバルトなどの遷移金属に比べて錯体生成速度が速い性質を有することから、本研究では錯体化溶出による焼結防止剤低減実験を行った。電位領域によっては鉄、コバルトの溶出が考えられたので電位調整も合わせて行うこととして、錯化剤量、還元剤量その他の要因と水準を変化させた。溶出実験では鉄、コバルトの溶出を抑えて 10～60%のアルミニウム、イットリウムの除去を錯化剤量などで制御出来る結果を得た。焼結防止剤量低減によりメタル粉の粉体特性や磁気特性が変化するが、概ね除去率で整理され、この除去範囲では金属コアへの影響は少ないと考えられた。この時の圧縮密度、配向特性の変化は特筆すべきもので、TEM 写真で確認出来た粒子表面の平滑化、粒子間結合の低減が反映されている。また、焼結防止剤が偏析していた先端部観察の結果、焼結防止剤量および酸化膜厚みが低減した粒子が確認出

来た。先端部酸化膜厚み低減によりメタル粉の酸化膜シェル体積割合が低減していると考えられたので、1,500nm³程度の焼結防止剤除去メタル粉で体積内訳を見積もったところ、金属コア体積比率が従来メタル粉の二倍となり、50%を達成した。

焼結防止剤量を低減したメタル粉の耐酸化性は、従来方法で酸化膜を薄くした場合と似た劣化挙動を示し、焼結防止剤の除去操作により劣化する。これに対して耐候性能向上に効果のあった水素（10%水蒸気含む）中熱処理を応用した場合、焼結防止剤除去メタル粉でも効果が再現し、耐酸化性が回復する結果を得た。水素（10%水蒸気含む）中熱処理と焼結防止剤除去の錯体化溶出除去の組合せで、耐酸化性を維持した薄膜酸化膜シェルを有するメタル粉を合成する事が可能となった。

現在、次世代テープの開発が進行中であるが、本研究に開発した薄膜酸化膜シェルを有するメタル粉では狙いとするノイズ低減の良好な結果が得られており、本研究におけるメタル粉の微粒子化設計方針が磁気テープの電気特性面で正しいことが検証出来た。また、オキシ水酸化鉄の高分散化処理を応用したメタル粉でも出力向上の結果が得られている。高密度磁気テープの具現化に向けては、これら技術の最適化や組合せなどにより達成が期待出来る。また、本研究で開発された技術は焼結防止剤量、磁気特性、酸化膜シェル体積のトレードオフ関係を改良し、メタル粉設計幅を広げた点で意義深く活用が可能である。更に、本研究では酸化膜シェルの構造やバラつき、耐候劣化過程を明らかにしたが、これについても今後の微粒子メタル粉の開発に繋がるものと考ええる。

今後のメタル粉を用いた磁気テープの更なる高密度化に対しては、本研究で新たに認識された耐候性に関する課題の研究を進める必要があるが、研究を通して酸化膜シェルの薄層化限界レベルの見極めも行う必要がある。コア・シェル型構造は磁気記録密度の観点では本質的な問題を有しているので、酸化物磁性体へのシフトも視野に入れた長期的な研究開発ビジョンが必要である。

論文審査結果の要旨

本論文は、高密度磁気記録を達成するための鉄系金属粉末の研究開発を目的に行われたものである。

第1章においては、これまでの高密度磁気記録の技術動向について、ハードディスク、磁気記録テープの開発の歴史とそれを達成するためのブレークスルーとなる技術動向、さらのこれからの磁気記録に要求される課題がまとめられている。さらに、他の記録方式との利点や欠点なども明確に示し、本論文の研究目的と研究方針、そして研究意義が示されている。

第2章では、メタル粉酸化膜シェル合成方法による耐候性改善の研究とその考察が示されている。本論文では、酸化膜シェルの耐酸化性向上として、酸化膜シェル合成条件、合成フローの検討を重ね、酸化膜シェル合成後にアニール処理を施すことが、耐酸化に有効であることが確認でき、アニール処理条件の最適化や酸化膜厚みを薄くした場合の課題が示されている。

第3章では、アニール処理メタル粉の耐候性改善の要因および課題について検討されている。アニール処理による耐酸化改善の要因については、酸化膜シェルにおいてスピネル型酸化膜の結晶性が進んだことが考えられ、一方で、酸化劣化に関与すると思われる酸化膜シェルの厚みや元素分布のばらつきと親水性に変化すると考えた原因が特定できた。また、アニール処理メタル粉に於いても酸化劣化が進行するが、このときの減少として、短軸方向の酸化膜厚みの膨張、酸化膜シェルの結晶性の低下、化学吸着水分量の増加、さらに表面水酸基の増加があることが判明した。

第4章では、メタル粉酸化膜シェル構造変化による耐候性改善に関する研究が検討された。第3章の結果を受け、酸化膜厚みのばらつきを低減するための微粒子合成に関する検討を行った。検討の結果、酸化膜シェルの厚みのばらつきを低減する技術としてメタル粉前駆体の差後に被着させている焼結防止剤を均一に付着させることが重要であることを突き止め、均一な酸化被膜のばらつきを低減することが出来た。しかしながら、均一膜の作成には成功したものの膜の緻密性が悪くなり、磁気特性の改善は図ることが出来たが耐候性が劣化することになった。

第5章では、メタル粉非磁性成分除去による微粒化の可能性について検討を行った。第3章で判明したイットリウムやアルミニウムなどの焼結防止剤のメタル粉先端における偏析しているという評価結果をもとに、錯化剤、還元剤による除去による酸化膜体積低減を検討した。そして、鉄、コバルトと言うメタル粉の主成分の溶出なしで、表面酸化膜の除去を達成した。この処理により、耐候性が劣化するが、アニール処理を行うことで、磁気特性が回復することも見いだした。

第6章は結論である。

以上のように、本研究は、21世紀を支える環境負荷の最も少ない情報記録技術を支える磁性粉開発の指針をも与える結果となった。さらに、乾式法で進められている光記録よりも磁気記録が優れている一面を明確に示している。さらに磁気記録産業の発展を可能にする技術を提案しており、さらなる発展が期待できる。十分に對抗できる現在

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。